



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 102 02 838 A 1

⑯ Int. Cl. 7:
C 07 B 63/00
B 01 D 11/04

⑯ Aktenzeichen: 102 02 838.9
⑯ Anmeldetag: 24. 1. 2002
⑯ Offenlegungstag: 7. 8. 2003

DE 102 02 838 A 1

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Maase, Matthias, Dr., 67346 Speyer, DE; Massonne,
Klemens, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Halbritter,
Klaus, Dr., 69124 Heidelberg, DE; Noe, Ralf, Dr.,
68163 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus chemischen Reaktionsgemischen mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten

⑯ Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mittels einer Hilfsbase, wobei die Hilfsbase
b) ein Salz mit der Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wertprodukt während der Abtrennung des Flüssigsalzes nicht signifikant zersetzt wird und
c) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet.

DE 102 02 838 A 1



DE 102 02 838 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur vereinfachten Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mittels einer ionischen Flüssigkeit.

5 [0002] Der chemische Fachmann hat oft das Problem, während einer chemischen Reaktion freigesetzte Säuren abzufangen oder Säuren aus Reaktionsgemischen abzutrennen. Beispiele für Reaktionen, in denen Säuren im Reaktionsverlauf freigesetzt werden sind die Silylierung von Alkoholen oder Aminen mit Halogensilanen, die Phosphorylierung von Aminen oder Alkoholen mit Phosphorhalogeniden, die Bildung von Sulfonsäureestern oder -amiden aus Alkoholen oder Aminen und Sulfonsäurechloriden oder -anhydriden, Eliminierungen oder Substitutionen.

10 [0003] Bei diesen Reaktionen werden Säuren freigesetzt, weshalb zusätzlich eine Hilfsbase zugesetzt wird, die in der Regel nicht als Reaktant an der eigentlichen Reaktion teilnimmt. In der Regel ist es notwendig, die freigesetzten Säuren mit dieser Base unter Salzbildung zu binden, um Neben- und Folgereaktionen zu unterbinden oder aber einfach um die Säure aus dem gewünschten Reaktionsprodukt zu entfernen und ggf. in den Prozeß zurückzuführen. Werden die Salze der verwendeten Basen zunächst nicht abgetrennt, so können sie auch in Gegenwart des Wertproduktes, z. B. durch Zugabe einer weiteren, stärkeren Base, wie wäßrigen Laugen, z. B. Natronlauge oder Kalilauge, aufgearbeitet werden. Dabei entsteht das Salz der in diesem Schritt hinzugefügten stärkeren Base. Außerdem wird die ursprünglich verwendete Base in Freiheit gesetzt. Diese beiden Komponenten, d. h. das Salz der stärkeren Base und die in Freiheit gesetzte zuerst verwendete Base (Hilfsbase) müssen in aller Regel ebenfalls vom Wertprodukt abgetrennt werden. Bei dieser Vorgehensweise ist es oft von Nachteil, daß das Wertprodukt, das bei der Aufarbeitung zugegen ist, durch die hinzugefügte stärkere 15 Base selbst oder weitere Stoffe in dieser Base, z. B. dem Wasser in einer wässrigen Lauge, zerstetzt werden kann.

20 [0004] Die Salze der Hilfsbase mit der Säure sind in der Regel in organischen Lösemitteln nicht löslich und weisen hohe Schmelzpunkte auf, so daß sie in organischen Medien Suspensionen bilden, die schwieriger zu handhaben sind als beispielsweise Flüssigkeiten. Es wäre also wünschenswert, die Salze der Hilfsbasen in flüssiger Form abtrennen zu können. Zudem würden die bekannten verfahrenstechnischen Nachteile von Suspensionen eliminiert. Diese sind z. B. die 25 Bildung von Verkrustungen, Verringerung des Wärmeüberganges, schlechte Durchmischung und Rührbarkeit sowie die Bildung von lokalen Über- oder Unterkonzentrationen und sogenannten hot spots.

[0005] Der Stand der Technik beeinhaltet für industriell durchgeführte Verfahren demnach folgende Nachteile:

30 1) Zugabe von zwei Hilfsstoffen, der Hilfsbase sowie einer weiteren starken Base und der daraus erwachsenden Aufgabe, zwei Hilfsstoffe vom Wertprodukt und voneinander abzutrennen,
2) Handhabung von Suspensionen
3) Abtrennung des Salzes der starken Base als Feststoff.

[0006] Anzustreben ist jedoch eine verfahrenstechnisch einfache Phasentrennung mittels einer flüssig-flüssig-Phasentrennung.

35 [0007] Aus DE-A 197 24 884 und DE-A 198 26 936 sind Verfahren zur Herstellung von Carbonyldiimidazolen durch Phosgenierung von Imidazolen bekannt, bei denen das gebildete Hydrochlorid des als Edukt eingesetzten Imidazols als Schmelze aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird. In der DE-A 198 26 936 wird auf S. 3, Zeile 5 darauf hingewiesen, daß das Hydrochlorid des Imidazols überraschenderweise bei Temperaturen von 110–130°C flüssig ist und bereits 40 deutlich unterhalb des in der Literatur beschriebenen Schmelzpunktes von 158–161°C schmilzt. Als Grund dafür geben die Erfinder entweder die Bildung eines eutektischen Gemisches aus dem Imidazol Hydrochlorid mit dem Wertprodukt Carbonyldiimidazol oder die Bildung eines ternären Gemisches aus dem Imidazol Hydrochlorid, dem Wertprodukt Carbonyldiimidazol und Lösemittel Chlorbenzol an. Obwohl das Imidazol Hydrochlorid nicht hätte flüssig vorliegen dürfen, war das in diesem speziellen Fall doch überraschenderweise der Fall. Die Anwendbarkeit dieses Konzepts für andere Reaktionen als die Phosgenierung von Imidazolen wird nicht beschrieben.

45 [0008] Es bestand also die Aufgabe, auch für andere chemische Reaktionen oder für die Abtrennung von Säuren, die in Gemischen enthalten sind, aber nicht während einer chemischen Reaktion abgespalten werden, ein vereinfachtes Verfahren zur Abtrennung von Säuren zu finden, bei dem ein aus einer eingesetzten Hilfsbase und einer Säure gebildetes Salz über eine verfahrenstechnisch einfache flüssig-flüssig-Phasentrennung abgetrennt werden kann.

50 [0009] Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mittels einer Hilfsbase, in dem die Hilfsbase

55 b) ein Salz mit der Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wertprodukt während der Abtrennung des Flüssigsalzes nicht signifikant zerstetzt wird und
c) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet.

[0010] Dem Fachmann ist bekannt, daß die Abtrennung einer flüssigen Phase von einer zweiten flüssigen Phase verfahrenstechnisch erheblich einfacher zu gestalten ist als eine Feststoffabtrennung.

60 [0011] Der technische Nutzen des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Abtrennung des Hilfsstoffes durch eine einfache Flüssig-Flüssig-Phasentrennung erfolgen kann, so daß der verfahrenstechnisch aufwendige Umgang mit Feststoffen wegfällt.

[0012] Die Aufarbeitung der Hilfsstoffe kann in Abwesenheit des Wertproduktes erfolgen, so daß letzteres weniger belastet wird.

65 [0013] Die Aufgabenstellung wird durch die hier beschriebene Erfindung gelöst. Dies geschieht dadurch, daß Hilfsbasen in Reaktionsgemischen enthalten sind oder nachträglich zugesetzt werden, deren Salze mit im Reaktionsverlauf abgespaltenen oder zugesetzten, d. h. nicht während der Reaktion abgespaltenen Säuren unter den Reaktionsbedingungen und/oder Aufarbeitsbedingungen flüssig sind und eine mit dem gegebenenfalls gelösten Wertprodukt nicht mischbare



DE 102 02 838 A 1

Phase bilden. Derartige flüssige Salze werden oft als ionische Flüssigkeiten bezeichnet. Die zu bindenden Säuren können entweder frei in der Reaktionsmischung vorliegen oder einen Komplex oder ein Addukt mit dem Wertprodukt oder einem anderen in der Reaktionsmischung anwesenden Stoff bilden. Insbesondere Lewis-Säuren neigen dazu, mit Stoffen wie Ketonen Komplexe zu bilden. Diese Komplexe können durch die Hilfsbase aufgebrochen werden, wobei sich im Sinne dieser Erfindung das Salz aus der Hilfsbase und der abzutrennenden Lewis-Säure bildet.

5

[0014] Die Hilfsbasen können anorganische oder organische Basen sein, bevorzugt organische.

[0015] Weiterhin können Gemische oder Lösungen von Hilfsbasen eingesetzt werden, um die Aufgabenstellung zu erfüllen.

10

[0016] Nicht mischbar bedeutet, daß sich mindestens zwei, durch eine Phasengrenzfläche getrennte flüssige Phasen ausbilden.

[0017] Wenn das reine Wertprodukt mit dem Salz aus der Hilfsbase und der Säure gänzlich oder zu einem größeren Teil mischbar ist, kann dem Wertprodukt auch ein Hilfsstoff, z. B. ein Lösemittel zugesetzt werden, um eine Entmischung oder Löslichkeitsverringerung zu erreichen. Dies ist beispielsweise dann sinnvoll, wenn die Löslichkeit des Salzes im Wertprodukt oder umgekehrt 20 Gew.-% oder mehr beträgt, bevorzugt 15 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 10 Gew.-% oder mehr und ganz besonders bevorzugt 5 Gew.-% oder mehr beträgt. Die Löslichkeit wird bestimmt unter den Bedingungen der jeweiligen Trennung. Bevorzugt wird die Löslichkeit bestimmt bei einer Temperatur, die oberhalb des Schmelzpunktes des Salzes liegt und unterhalb der niedrigsten der folgenden Temperaturen, besonders bevorzugt 10°C unterhalb der niedrigsten und ganz besonders bevorzugt 20°C unterhalb der niedrigsten:

15

- Siedepunkt des Wertproduktes
- Siedepunkt des Lösemittels
- Temperatur der signifikanten Zersetzung des Wertproduktes

20

[0018] Das Lösungsmittel ist dann als geeignet anzusehen, wenn das Gemisch aus Wertprodukt und Lösungsmittel das Salz bzw. das Salz das Wertprodukt oder eine Mischung aus Wertprodukt und Lösemittel weniger als die oben angegebenen Mengen zu lösen vermag. Als Lösungsmittel verwendbar sind beispielsweise Benzol, Toluol, o-, m- oder p-Xylool, Cyclohexan, Cyclopantan, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Petrolether, Aceton, Isobutylmethylketon, Diethylketon, Diethylether, tert.-Butylmethylether, tert.-Butylethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Essigester, Methylacetat, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril oder Gemische davon.

25

[0019] Bei dem Wertprodukt handelt es sich in der Regel um unpolare organische oder anorganische Verbindungen.

30

[0020] Als chemische Reaktionen, die der Erfindung zugrundeliegen, kommen alle Reaktion in Betracht, bei denen Säuren freigesetzt werden, mit Ausnahme von Phosgenierungen, besonders bevorzugt mit Ausnahme von Acylierungen, d. h. Reaktionen von Säurehalogeniden und Carbonsäureanhydriden.

[0021] Reaktionen, bei denen das erfundungsgemäß Verfahren angewendet werden kann sind beispielsweise

35

- Alkylierungen mit Alkyl- oder Aralkylhalogeniden, wie z. B. Methylchlorid, Methyliodid, Benzylchlorid, 1,2-Dichlorethan oder 2-Chlorethanol,
- Silylierungen, also Umsetzungen mit Verbindungen, die mindestens eine Si-Hal-Bindung enthalten, wie z. B. SiCl_4 , $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCl}_2$ oder Trimethylsilylchlorid,
- Phosphorylierungen, also Umsetzungen mit Verbindungen, die mindestens eine P-Hal-Bindung enthalten, wie z. B. PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , POBr_3 , Dichlorphenylphosphin oder Diphenylchlorphosphin, wie sie beispielsweise ebenfalls von Chojnowski et al., a. a. O. beschrieben sind,
- Sulfurierungen, i. e. Sulfidierungen, Sulfierungen, Sulfonierungen und Sulfatierungen, mit beispielsweise Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2), Thionylchlorid (SOCl_2), Chlorsulfonsäure (ClSO_3H), Sulfonsäurehalogeniden, wie z. B. p-Toluolsulfonsäurechlorid, Methylsulfonsäurechlorid oder Trifluormethansulfonsäurechlorid, oder Sulfonsäureanhydriden, wie sie z. B. von Dobrynnin, V. N. et al. Bioorg. Khim. 9 (5), 1983, 706–10 beschrieben ist,
- Eliminierungen, bei denen eine C=C-Doppelbindung unter Abspaltung einer Säure gebildet wird oder
- Deprotonierungen, bei denen ein acides Wasserstoffatom von der Hilfsbase abstrahiert wird.

40

45

[0022] Bevorzugt unter den genannten Reaktionstypen sind Alkylierungen, Silylierungen, Phosphorylierungen, Sulfurierungen, Acylierungen mit Ausnahme der Phosgenierungen und Eliminierungen und besonders bevorzugt sind Silylierungen, Phosphorylierungen und Sulfurierungen.

50

[0023] Weiterhin kann erfundungsgemäß auch eine Säure aus Reaktionsmischungen abgetrennt werden, bei denen eine Säure, die nicht während der Reaktion freigesetzt wurde, hinzugefügt wurde, beispielsweise um den pH-Wert einzustellen oder um eine Reaktion zu katalysieren. So können z. B. Lewis-Säuren, die als Katalysatoren für Friedel-Crafts-Alkylierungen oder -Acylierungen eingesetzt wurden, auf einfache Art abgetrennt werden.

55

[0024] Die im Sinne dieser Erfindung abzutrennenden Säuren können Brönstedsäuren und Lewis-Säuren sein. Welche Säuren als Brönsted und Lewissäuren bezeichnet werden, wird in Hollermann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.–100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin New York 1985, S. 235 bzw. S. 239 beschrieben. Zu den Lewissäuren im Sinne dieser Erfindung zählen auch die als Friedel-Crafts-Katalysatoren verwendeten Lewissäuren, die in George A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. I, 201 und 284–90 (1963) beschrieben sind. Als Beispiele genannt seien Aluminiumtrichlorid (AlCl_3), Eisen(III)chlorid (FeCl_3), Aluminiumtribromid (AlBr_3) und Zinkchlorid (ZnCl_2).

60

[0025] Mit Halogen oder Hal ist im Rahmen dieser Schrift Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br) oder Iod (I), bevorzugt Chlor gemeint.

65

[0026] Umgesetzt im Sinne einer Silylierung, Phosphorylierung oder Sulfurierung werden in der Regel Verbindungen, die mindestens eine freie O-H-, S-H- oder N-H-Bindung aufweisen, gegebenenfalls nach Deprotonierung durch die Hilfsbase.

65

[0027] Als Hilfsbase kann erfundungsgemäß eine solche Verbindung eingesetzt werden, die



DE 102 02 838 A 1

b) ein Salz mit der während der Reaktion abgespaltenen Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wertprodukt während der Abtrennung des Flüssigsalzes im wesentlichen nicht zerstetzt wird und
 c) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet.

5

[0028] Bevorzugt sind solche Hilfsbasen, die

a) nicht als Reaktant an der Reaktion teilnehmen.

10 [0029] Weiterhin bevorzugt kann diese Hilfsbase zusätzlich

d) gleichzeitig als nucleophiler Katalysator in der Reaktion fungieren, d. h. sie erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion gegenüber der Durchführung ohne Anwesenheit einer Hilfsbase um das mindestens 1,5fache, bevorzugt um das mindestens zweifache, besonders bevorzugt um das fünffache, ganz besonders bevorzugt um das mindestens zehnfache und insbesondere um das mindestens zwanzigfache.

15

[0030] Solche als Basen einsetzbaren Verbindungen können Phosphor-Schwefel oder Stickstoffatome enthalten, beispielsweise mindestens ein Stickstoffatom, bevorzugt ein bis zehn Stickstoffatome, besonders bevorzugt ein bis fünf, ganz besonders bevorzugt ein bis drei und insbesondere ein bis zwei Stickstoffatome. Gegebenenfalls können auch weitere Heteroatome, wie z. B. Sauerstoff-, Schwefel- oder Phosphoratome enthalten sein.

20

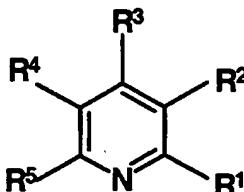
[0031] Bevorzugt sind solche Verbindungen, die mindestens einen fünf- bis sechsgliedrigen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom aufweist, besonders bevorzugt solche Verbindungen, die mindestens einen fünf- bis sechsgliedrigen Heterocyclus enthalten, der ein, zwei oder drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder ein Sauerstoffatom aufweist, ganz besonders bevorzugt solche mit zwei Stickstoffatomen.

25

[0032] Besonders bevorzugte Verbindungen sind solche, die ein Molgewicht unter 1000 g/mol aufweisen, ganz besonders bevorzugt unter 500 g/mol und insbesondere unter 250 g/mol.

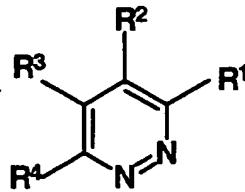
[0033] Weiterhin sind solche als Basen einsetzbaren Verbindungen bevorzugt, die ausgewählt sind aus den Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Ir),

30

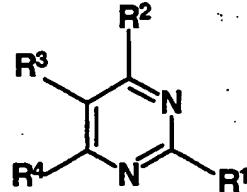


40

(a)

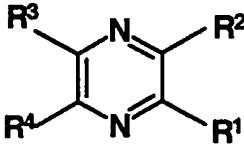


(b)



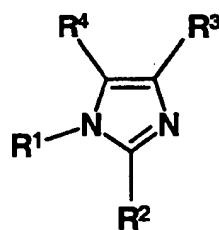
(c)

45

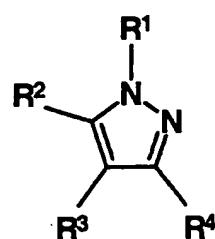


55

(d)



(e)

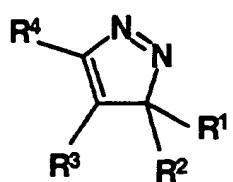


(f)

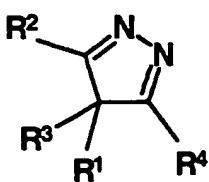
60

65

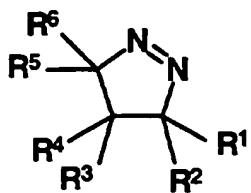




(g)



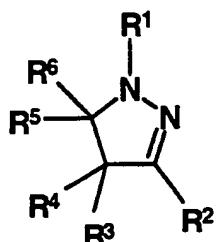
(h)



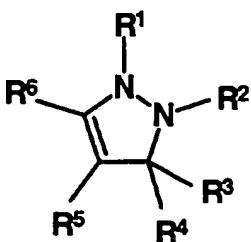
(i)

5

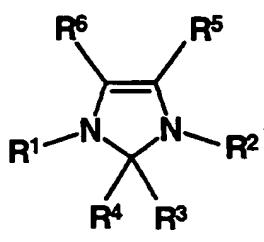
10



(j)



(k)

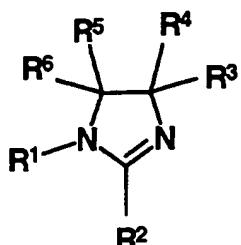


(l)

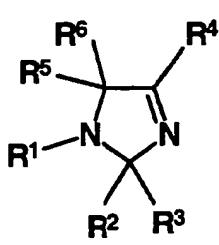
15

20

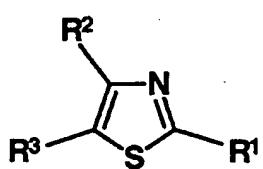
25



(m)



(n)

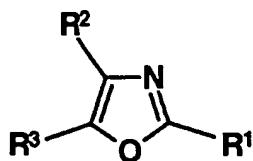


(o)

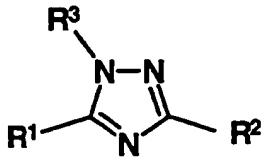
30

35

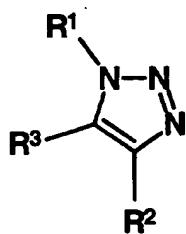
40



(p)



(q)



(r)

45

50

55

sowie Oligo- bzw. Polymere, die diese Strukturen enthalten,
worin

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können.

[0034] Darin bedeuten

gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Etylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hetadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl,



DE 102 02 838 A 1

Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminooethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminooethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl und, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

[0035] Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam bedeuten 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenyl, 1-Aza-1,3-propenyl, 1-C₁-C₄-Alkyl-1-aza-1,3-propenyl, 1,4-Buta-1,3-dienyl, 1-Aza-1,4-but-1,3-dienyl oder 2-Aza-1,4-but-1,3-dienyl.

[0036] Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

[0037] Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

[0038] Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, iso-Propylimino, n-Butylimino oder tert-Butylimino sein.

[0039] Weiterhin bedeuten funktionelle Gruppen Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkyloxycarbonyl, Cyano oder C₁-C₄-Alkyloxy, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅-C₁₂-Aryl beispielsweise Phenyl, Tollyl, Xylyl, α-Naphthyl, β-Naphthyl, 4-Diphenylyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Tri-methylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

[0040] gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxy-cyclohexyl, Dimethoxy-cyclohexyl, Diethoxy-cyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z. B. Norbornyl oder Norbornenyl, ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclus beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrryl, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxy, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrryl, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl und C₁ bis C₄-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

[0041] Bevorzugt sind R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Dimethylamino, Diethylamino und Chlor.

[0042] Besonders bevorzugte Pyridazine (Ib) sind solche, bei denen einer der Reste R¹ bis R⁵ Methyl, Ethyl oder Chlor ist und alle anderen Wasserstoff sind, oder R³ Dimethylamino und alle anderen Wasserstoff sind oder alle Wasserstoff sind oder R² Carboxy oder Carboxamid und alle anderen Wasserstoff oder R¹ und R² oder R² und R³ 1,4-Buta-1,3-dienyl und alle anderen Wasserstoff sind.

[0043] Besonders bevorzugte Pyrimidine (Ic) sind solche, bei denen R² bis R⁴ Wasserstoff oder Methyl und R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, oder R² und R⁴ Methyl, R³ Wasserstoff und R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist.

[0044] Besonders bevorzugte Pyrazine (Id) sind solche, bei denen R¹ bis R⁴ alle Methyl oder alle Wasserstoff sind.

[0045] Besonders bevorzugte Imidazole (Ie) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹ ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Octyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Cyanoethyl und R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten.

[0046] Besonders bevorzugte 1H-Pyrazole (If) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹ unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, R², R³ und R⁴ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.



DE 102 02 838 A 1

[0047] Besonders bevorzugte 3H-Pyrazole (Ig) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹ unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
R², R³ und R⁴ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

[0048] Besonders bevorzugte 4H-Pyrazole (Ih) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹ bis R⁴ unter Wasserstoff oder Methyl, ausgewählt sind. 5

[0049] Besonders bevorzugte 1-Pyrazoline (Ii) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹ bis R⁶ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind. 10

[0050] Besonders bevorzugte 2-Pyrazoline (Ij) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹ unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl und R² bis R⁶ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind. 15

[0051] Besonders bevorzugte 3-Pyrazoline (Ik) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹ oder R² unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl und R³ bis R⁶ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind. 20

[0052] Besonders bevorzugte Imidazoline (Il) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹ oder R² unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl oder Phenyl und R³ oder R⁴ unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und R⁵ oder R⁶ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind. 25

[0053] Besonders bevorzugte Imidazoline (Im) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹ oder R² unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und R³ bis R⁶ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind. 30

[0054] Besonders bevorzugte Imidazoline (In) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹, R² oder R³ unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und R⁴ bis R⁶ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind. 35

[0055] Besonders bevorzugte Thiazole (Io) oder Oxazole (Ip) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹ unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl und R² oder R³ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind. 40

[0056] Besonders bevorzugte 1,2,4-Triazole (Iq) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹ oder R² unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl und R³ unter Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ausgewählt sind. 45

[0057] Besonders bevorzugte 1,2,3-Triazole (Ir) sind solche, bei denen unabhängig voneinander R¹ unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und R² oder R³ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind oder R² und R³ 1,4-Buta-1,3-dienylen und alle anderen Wasserstoff sind. 50

[0058] Unter diesen sind die Pyridine und die Imidazole bevorzugt.

[0059] Ganz besonders bevorzugt sind als Basen 3-Chlorpyridin, 4-Dimethylaminopyridin, 2-Ethyl-4-aminopyridin, 2-Methylpyridin, 2-Ethylpyridin, 2-Ethyl-6-methylpyridin, Chinolin, Isochinolin, Pyridin, 1-C₁-C₄-Alkylimidazol, 1-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 1-n-Butylimidazol, 1,4,5-Trimethylimidazol, 1,4-Dimethylimidazol, Imidazol, 2-Methylimidazol, 1-Butyl-2-methylimidazol, 4-Methylimidazol, 1-n-Pentylimidazol, 1-n-Hexylimidazol, 1-n-Octylimidazol, 1-(2'-Aminoethyl)-imidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 1-Vinylimidazol, 2-Ethylimidazol, 1-(2'-Cyanoethyl)-imidazol und Benzotriazol. 55

[0060] Insbesondere bevorzugt sind 1-n-Butylimidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylpyridin und 2-Ethylpyridin.

[0061] Säuren, mit denen die Basen Salze bilden können sind beispielsweise Iodwasserstoffsäure (HI), Fluorwasserstoff (HF), Chlorwasserstoff (HCl), Salpetersäure (HNO₃), salpetrige Säure (HNO₂), Bromwasserstoffsäure (HBr), Kohlensäure (H₂CO₃), Hydrogencarbonat (HCO₃⁻), Methylkohlensäure (HO(CO)OCH₃), Ethylkohlensäure (HO(CO)OC₂H₅), n-Butylkohlensäure, Schwefelsäure (H₂SO₄), Hydrogensulfat (HSO₄⁻), Methylschwefelsäure (HO(SO₂)OCH₃), Ethylschwefelsäure (HO(SO₂)OC₂H₅), Phosphorsäure (H₃PO₄), Dihydrogenphosphat (H₂PO₄⁻), Ameisensäure (HCOOH), Essigsäure (CH₃COOH), Propionsäure, n- und iso-Buttersäure, Pivalinsäure, para-Toluolsulfosäure, Benzolsulfosäure, Benzoësäure, 2,4,6-Trimethylbenzoësäure, Mandelsäure, Methansulfosäure, Ethansulfosäure oder Trifluormethansulfosäure, bevorzugt sind Chlorwasserstoff, Essigsäure, p-Toluolsulfosäure, Methansulfosäure, 2,4,6-Trimethylbenzoësäure und Trifluormethansulfosäure und besonders bevorzugt ist Chlorwasserstoff. 60

[0062] Bevorzugt sind solche Hilfsbasen, deren Salze aus Hilfsbasen und Säuren, eine Schmelztemperatur aufweisen, bei der im Zuge der Abtrennung des Salzes als flüssige Phase keine signifikante Zersetzung des Wertproduktes auftritt, d. h. weniger als 10 Mol% pro Stunde, bevorzugt weniger als 5 Mol%/h, besonders bevorzugt weniger als 2 Mol%/h und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Mol%/h.

[0063] Die Schmelzpunkte der Salze der besonders bevorzugten Hilfsbasen liegen in der Regel unterhalb von 160°C, besonders bevorzugt unterhalb von 100°C und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 80°C. 65

[0064] Unter den Hilfsbasen sind solche ganz besonders bevorzugt, deren Salze einen E_T(30)-Wert von > 35, bevorzugt von > 40, besonders bevorzugt von > 42 aufweisen. Der E_T(30)-Wert ist ein Maß für die Polarität und wird von C.



DE 102 02 838 A 1

Reichardt in Reichardt, Christian Solvent Effects in Organic Chemistry Weinheim: VCH, 1979. – XI, (Monographs in Modern Chemistry; 3), ISBN 3-527-25793-4 Seite 241 beschrieben.

[0065] Eine außergewöhnlich bevorzugte Base, welche die Aufgabenstellung z. B. erfüllt, ist 1-Methylimidazol. Die Verwendung von 1-Methylimidazol als Base wird z. B. in DE-A 35 02 106 erwähnt, jedoch wird dort nicht deren Verwendbarkeit als ionische Flüssigkeit erkannt.

[0066] 1-Methylimidazol ist zudem noch als nucleophiler Katalysator wirksam [Julian Chojnowski, Marek Cypryk, Witold Fortuniak, Heteroatom. Chemistry, 1991, 2, 63–70]. Chojnowski et al. haben gefunden, daß 1-Methylimidazol im Vergleich zu Triethylamin die Phosphorylierung von t-Butanol um den Faktor 33 und die Silylierung von Pentamethyl-disiloxanol um den Faktor 930 beschleunigt.

[0067] Es wurde weiterhin gefunden, daß das Hydrochlorid von 1-Methylimidazol einen Schmelzpunkt von etwa 75°C aufweist und mit unpolaren organischen Wertprodukten, wie z. B. Diethoxyphenylphosphin, Triethylphosphit, Ethoxydiphenylphosphin, Alkylketendimer, Alkoxy silane oder Ester, oder Lösemitteln im wesentlichen nicht mischbar ist. So bildet 1-Methylimidazol × HCl im Gegensatz zu dem polaren Lösemittel Wasser sogar mit Aceton zwei nicht mischbare Phasen aus. 1-Methylimidazol kann zugleich als Hilfsbase und nucleophiler Katalysator dienen und als flüssiges Hydrochlorid über eine verfahrenstechnisch einfache Flüssig-Flüssig-Phasentrennung von organischen Medien abgetrennt werden.

[0068] Statt 1-Methylimidazol kann auch 1-Butylimidazol verwendet werden. Das Hydrochlorid des 1-Butylimidazols ist bereits bei Raumtemperatur flüssig, so daß 1-Butylimidazol als Hilfsbase und Katalysator für Reaktionen verwendet werden kann, bei denen Stoffe gehandhabt werden, die bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur bereits zersetzungsfähig sind. Ebenfalls bei Raumtemperatur flüssig ist das Acetat und Formiat von 1-Methylimidazol.

[0069] Ebenso können alle Derivate des Imidazols verwendet werden, deren Salze einen $E_T(30)$ -Wert von > 35, bevorzugt von > 40, besonders bevorzugt von > 42 aufweisen und eine Schmelztemperatur haben, bei der im Zuge der Abtrennung des Salzes als flüssige Phase keine signifikante Zersetzung des Wertproduktes auftritt. Die polaren Salze dieser Imidazole bilden wie oben angeführt mit weniger polaren organischen Medien zwei nicht mischbare Phasen aus.

[0070] Eine weitere außergewöhnlich bevorzugte Base, die die Aufgabenstellung erfüllt, ist 2-Ethylpyridin. Die Verwendung verschiedener Pyridine als Hilfsbase wird z. B. in DE 198 50 624 beschrieben, jedoch wird dort nicht deren Verwendbarkeit als ionische Flüssigkeit erkannt.

[0071] Pyridin selbst und Derivate des Pyridin sind dem Fachmann als nucleophile Katalysatoren bekannt [Jerry March, "Advanced Organic Chemistry, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York 1985, S. 294, 334, 347]

[0072] Es wurde weiterhin gefunden, daß das Hydrochlorid von 2-Ethylpyridin einen Schmelzpunkt von etwa 55°C aufweist und mit unpolaren organischen Wertprodukten (s. o.) oder Lösemitteln nicht mischbar ist. 2-Ethylpyridin kann also zugleich als Hilfsbase und nucleophiler Katalysator dienen und als flüssiges Hydrochlorid über eine verfahrenstechnisch einfache Flüssig-Flüssig-Phasentrennung von organischen Medien abgetrennt werden.

[0073] Ebenso können alle Derivate des Pyridins verwendet werden, deren Salze einen $E_T(30)$ -Wert von > 35, bevorzugt von > 40, besonders bevorzugt von > 42 aufweisen und eine Schmelztemperatur haben, bei der im Zuge der Abtrennung des Salzes als flüssige Phase keine signifikante Zersetzung des Wertproduktes auftritt. Die polaren Salze dieser Pyridine bilden mit weniger polaren organischen Medien zwei nicht mischbare Phasen aus.

[0074] Die Durchführung der Reaktion ist nicht beschränkt und kann erfundengemäß unter Auffangen der freigesetzten oder zugesetzten Säuren, gegebenenfalls unter nucleophiler Katalyse, diskontinuierlich oder kontinuierlich und an Luft oder unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

[0075] Bei temperaturempfindlichen Wertprodukten kann es ausreichend sein, das Salz aus Hilfsbase und Säure als festes Salz während der Reaktion ausfallen zu lassen und erst zur Aufarbeitung aufzuschmelzen. Das Produkt wird dadurch thermisch weniger belastet.

[0076] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung der oben angeführten Hilfsbasen oder Hilfsbasen, die als nucleophile Katalysatoren verwendet werden, aus einem Reaktionsgemisch, indem man das Reaktionsgemisch pro mol Hilfsbase mit mindestens einem mol Säure versetzt. Dadurch wird die Abtrennung solcher Hilfsbasen als ionische Flüssigkeiten mit Hilfe einer flüssig-flüssig-Trennung möglich.

[0077] Aus dem vom Wertprodukt abgetrennten Salz der Hilfsbase kann nach dem Fachmann bekannter Art und Weise die freie Base wiedergewonnen und in den Prozeß zurückgeführt werden.

[0078] Dies kann beispielsweise erfolgen, indem man das Salz der Hilfsbase mit einer starken Base, z. B. NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Kalkmilch, Na₂CO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, oder KHCO₃, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, wie z. B. Wasser, Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol oder Butanol- oder Pentanol-Isomerengemische oder Aceton, freisetzt. Die so freigesetzte Hilfsbase kann wenn sie eine eigene Phase ausbildet abgetrennt oder falls sie mit dem Salz der stärkeren Base bzw. der Lösung des Salzes der stärkeren Base mischbar ist, durch Destillation aus der Mischung abgetrennt werden. Falls erforderlich kann man die freigesetzte Hilfsbase auch vom Salz der stärkeren Base bzw. der Lösung des Salzes der stärkeren Base durch Extraktion mit einem Extraktionsmittel abtrennen. Extraktionsmittel sind z. B. Lösemittel, Alkohole oder Amine.

[0079] Falls erforderlich kann die Hilfsbase mit Wasser oder wässriger NaCl oder Na₂SO₄-Lösung gewaschen und anschließend getrocknet werden, z. B. durch Abtrennung von gegebenenfalls enthaltenem Wasser mit Hilfe einer Azeotropdestillation mit Benzol, Toluol, Xylol Butanol oder Cyclohexan.

[0080] Falls erforderlich, kann die Base vor erneuter Verwendung destilliert werden.

[0081] Eine weitere Möglichkeit der Rückführung ist, das Salz der Hilfsbase zu destillieren, wobei das Salz thermisch in seine Ausgangsstoffe, d. h. die freie Base und die abgefangene Säure gespalten wird. Der leichter siedende Anteil des Salzes wird abdestilliert, während der höhersiedende im Sumpf verbleibt. Die freie Hilfsbase ist dabei entweder der Leicht- oder Hochsieder. Auf diese Weise kann z. B. 1-Butylimidazolformiat destillativ in Ameisensäure (Kopfprodukt) und 1-Butylimidazol (Sumpfprodukt) getrennt werden, wie in der EP-A 181 078 beschrieben.

[0082] In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.



DE 102 02 838 A 1

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP)

5

[0083] In einem mit N₂ inertisierten 1000 ml-Reaktor mit Impellerrührer wurden 101,4 g Ethanol, 543 g Xylo und 232,7 g Triethylamin vorgelegt und auf 50°C aufgeheizt. In diese Mischung tropfte man innerhalb von 40 Minuten 181,5 g 98,6%iges Dichlorphenylphosphin, worauf sich eine farblose, gut rührbare Suspension bildete. Durch Kühlen wurde die Reaktionstemperatur auf 50°C gehalten. Nach vollständiger Zugabe des Dichlorphenylphosphins wurde der Ansatz noch 60 Minuten bei 75–80°C nachgerührt und anschließend das ausgefallene Hydrochlorid abgesaugt und mit kaltem Xylo gewaschen. Filtrat und Waschxylo wurden vereinigt (insges. 859,9 g) und mittels GC mit internem Standard untersucht. Die xyloische Lösung enthielt 11,8% Diethoxyphenylphosphin, was einer Ausbeute von 51% entspricht.

10

15

Vergleichsbeispiel 2

Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP)

20

[0084] In einem mit N₂ inertisierten 1000 ml-Reaktor mit Impellerrührer wurden 90,9 g Ethanol und 382,2 g Tributylamin vorgelegt und auf 70°C aufgeheizt. In diese Mischung tropfte man innerhalb von 40 Minuten 162,7 g 98,6%iges Dichlorphenylphosphin, worauf sich eine farblose Lösung bildete, die in der Wärme flüssig war und nach Abkühlen auf Raumtemperatur zu einem farblosen, kristallinem Feststoff erstarrte. Durch Kühlen wurde die Reaktionstemperatur auf 50°C gehalten. Nach vollständiger Zugabe des Dichlorphenylphosphins wurde der Ansatz noch 60 Minuten bei 75–80°C nachgerührt. Die 625,8 g Reaktionsaustrag enthielten laut GC mit internem Standard 23,7% Diethoxyphenylphosphin, was einer Ausbeute von 82,7% entspricht.

25

Beispiel 1

Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP)

30

[0085] In einem mit N₂ inertisierten 1000 ml-Reaktor mit Schrägbalatrührer wurden 188,9 g (2,3 mol) 1-Methylimidazol und 101,4 g (2,2 mol) Ethanol vorgelegt. Innerhalb 90 min wurden nun 181,5 g (1,0 mol) 98,6%iges Dichlorphenylphosphin dosiert. Dabei wurde zunächst eine Erwärmung auf 60°C zugelassen (Dauer: 6 min) und anschließend durch Kühlen die Temperatur bei der weiteren Zugabe auf 60°C gehalten. Nach Zulaufende war der Ansatz noch flüssig, kristallisierte aber in der Nachrührzeit von 45 min aus. Nach Aufheizen auf 80°C war das Reaktionsgemisch wieder restlos flüssig. Nach weiterem einstündigen Röhren wurde der Rührer ausgeschaltet. Es bildeten sich rasch zwei gut getrennte Phasen aus. Nach Phasentrennung bei 80°C wurden 199,4 g einer klaren, farblosen Oberphase (DEOPP-Gehalt nach GC: 96,1%; Gehalt an 1-Methylimidazol 1,7%) und 266,4 g Unterphase ("ionische Flüssigkeit") erhalten.

35

[0086] Die Oberphase wurde im Vakuum über eine 40 cm Kolonne mit 5 mm Raschigringen destilliert. Dabei erhielt man 15,8 g eines klaren, farblosen Vorlaufs (GC: 76,9% DEOPP-Gehalt) und 177,5 g eines farblosen Hauptlaufs (GC: 99,4% DEOPP). Im Kolben blieben nur 4,3 g Sumpf zurück, der nach GC noch 11,1% DEOPP enthielt. Die DEOPP-Ausbeute nach Destillation betrug 95,9%.

40

Beispiel 2

45

Herstellung von Triethylphosphit (TEP)

[0087] In einem mit N₂ inertisierten 1000 ml-Reaktor mit Schrägbalatrührer wurden 425 g 1-Methylimidazol und 228,1 g Ethanol vorgelegt. Innerhalb 190 min wurden nun unter Eiskühlung bei 23–33°C Innentemperatur 206 g Phosphortrichlorid zugetropft. Die Reaktion verlief exotherm, so daß gekühlt werden mußte, um diese Temperatur zu halten. Nach etwa der halben Zugabe wurde der Reaktionsansatz trübe, wobei zwei flüssige Phasen erhalten wurden. Die obere bestand laut GC aus 90,0% Triethylphosphit, die untere aus dem Hydrochlorid des 1-Methylimidazol. Vor der Phasentrennung wurde auf 78°C aufgeheizt. Es wurden 231,4 g einer farblosen Oberphase und 611,9 g einer klaren Unterphase erhalten. Die Oberphase wurde im Vakuum über eine 30 cm Glaskolonne mit einer Sulzer DX Packung destilliert. Es wurden 177 g Triethylphosphit mit einer Reinheit von 99% erhalten. Im Vor- und Nachlauf waren weitere 28,3 g Triethylphosphit enthalten. Die Gesamtausbeute betrug 82,4%.

50

55

Beispiel 3

60

Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP)

[0088] In einem 250 ml Glaskolben mit Teflonblatrührer wurden 85,7 g 2-Methylpyridin und 40,5 g Ethanol vorgelegt. Unter Kühlung wurden innerhalb 25 min 71,6 g Dichlorphenylphosphin (98,6%ig) zugetropft, so daß die Innentemperatur bei 20–29°C blieb. Während der Zugabe fiel das Hydrochlorid des 2-Methylpyridins aus. Nach vollständiger Zugabe wurde der Ansatz aufgeheizt, wobei das Hydrochlorid ab etwa 70°C zu schmelzen begann. Es bildeten sich zwei klare, scharf getrennte flüssige Phasen aus, wobei 75,5 g Oberphase und 115,8 g Unterphase erhalten wurden. Die Oberphase enthielt 81,6% DEOPP, so daß die Ausbeute 77,7% betrug.

65



DE 102 02 838 A 1

[0089] Wurde die Unterphase mit wäßriger Natronlauge neutralisiert, so bildete sich erneut ein Zweiphasensystem aus, wobei die untere aus einer wäßrigen Kochsalzlösung und die obere aus dem freigesetzten 2-Methylpyridin bestand, das auf diese Weise durch eine einfache Flüssig-flüssig-Phasentrennung zurückgeführt werden konnte.

5

Beispiel 4

Herstellung von Ethoxydiphenylphosphin (EODPP)

[0090] In einem mit N₂ inertisierten 1000 ml-Reaktor mit Schrägbatatrührer wurden 141,7 g 1-Methylimidazol und 76,0 g Ethanol vorgelegt, in das 315,8 g Chlordiphenylphosphin innerhalb 30 min getropft wurden, wobei sich zwei flüssige Phasen ausbildeten. Die Innentemperatur wurde unterhalb von 65°C gehalten. Nach vollständiger Zugabe heizte man auf 75°C auf, rührte 45 min und trennte die Phasen, wobei 194,3 g Unter- und 332,8 g Oberphase erhalten wurden. Die Oberphase enthielt lt. GC zu 96,6% das Produkt EODPP. Zur weiteren Aufreinigung wurde die Oberphase im Vakuum über eine Glaskolonne mit Raschigringen destilliert, wobei 292,5 g 99,4%iges EODPP erhalten wurden. Zusammen mit dem EODPP im Vorlauf betrug die Gesamtausbeute 92,2%.

[0091] Die Unterphase, die aus dem flüssigen Hydrochlorid des 1-Methylimidazols bestand, wurde mit 244,1 g 25%iger Natronlauge versetzt. Um das ausgefallene Kochsalz vollständig zu lösen, wurden weitere 94,3 g Wasser zugegeben, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Nach Zugabe von 450 g n-Propanol fiel erneut Kochsalz aus, das nach weiterer Zugabe von 69,8 g Wasser wieder in Lösung gebracht wurde. Man erhielt zwei flüssige Phasen, wobei die 739,3 g Oberphase 19,99% Wasser und 16,7% 1-Methylimidazol enthielt. Das sind 94,9% der bei der Synthese eingesetzten Menge an 1-Methylimidazol. Die 304,2 g Unterphase enthielt neben dem Kochsalz 70,6% Wasser und 2,2% 1-Methylimidazol. Durch erneute Extraktion mit n-Propanol konnte der Gehalt an 1-Methylimidazol in der wässrigen Phase auf 0,4% gesenkt werden. 1-Methylimidazol konnte nun wiedergewonnen werden, indem das Gemisch aus Propanol und Wasser aus der Oberphase der ersten Extraktion abdestilliert wurde.

25

Beispiel 5

Kontinuierliche Herstellung von Ethoxydiphenylphosphin (EODPP)

[0092] In einen mit Stickstoff inertisierten Reaktor mit dreistufigem Schrägbatatrührer wurden kontinuierlich bei 80°C folgende Einsatzstoffe zugefordert: 1) Mischung aus 110,7 g Ethanol und 205,8 g 1-Methylimidazol 2) Chlordiphenylphosphin (99,4%ig). Strom 1) wurde mit 330 ml/h und Strom 2) mit 380 ml/h zugegeben. Beide Zuläufe erfolgten getaucht. Der Reaktor war mit einem Überlauf ausgestattet, aus dem kontinuierlich Reaktionsgemisch ablaufen konnte. Das Reaktorvolumen bis zum Überlauf betrug 710 ml. Die Reaktionstemperatur wurde auf 80°C gehalten. Um das System ins Gleichgewicht zu bringen, wurde der Austrag der ersten 4 h verworfen. Anschließend wurde der Austrag über eine Zeitdauer von 1 h gesammelt und bilanziert. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen. Innerhalb von einer Stunde wurden 497,2 g Ober- und 280,8 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase bestand zu 96,8% aus EODPP. Die Oberphase wurde anschließend im Vakuum über eine mit Raschigringen gefüllte Kolonne destilliert, wobei 438,2 g 99,74%iges EODPP erhalten wurden. Zusammen mit dem EODPP im Vorlauf betrug die Gesamtausbeute 96,7%.

40

Beispiel 6

Kontinuierliche Herstellung von Ethoxydiphenylphosphin (EODPP)

[0093] In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zulaufströme gemischt: 1) Mischung aus 159,2 g 1-Methylimidazol und 85,4 g Ethanol 2) 372,8 g Chlordiphenylphosphin (99,1%ig). Vom Strom 1) wurden 1257 g/h zugegeben, vom Strom 2) 1928 g/h. Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Der Kopf der Reaktionsmischpumpe wurde auf 120°C thermostatisiert. Das System wurde 5 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 11 min gesammelt, um zu bilanzieren. Während der Bilanzfahrt wurde die Menge an Einsatzstoffen durch Wiegen der Vorlagen bestimmt. Es wurden 372,8 g Chlordiphenylphosphin zugegeben. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen. In den 11 min wurden 392,2 g Ober- und 218,3 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase bestand zu 96,5% aus EODPP, so daß die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute 98,2% betrug. Die Verweilzeit der Reaktanden in der Mischkammer betrug 4 s. Dadurch ergab sich eine Raum-Zeit-Ausbeute von 0,69 10⁶ kgm⁻³h⁻¹.

55

Beispiel 7

Kontinuierliche Herstellung von Ethoxydiphenylphosphin (EODPP)

[0094] In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zulaufströme gemischt: 1) Mischung aus 156,7 g 1-Methylimidazol und 84,1 g Ethanol 2) 370,0 g Chlordiphenylphosphin (99,1%ig). Vom Strom 1) wurden 167,5 g/h zugegeben, vom Strom 2) 257,4 g/h. Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Der Kopf der Reaktionsmischpumpe wurde auf 80°C thermostatisiert. Das System wurde 60 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 87 min gesammelt, um zu bilanzieren. Während der Bilanzfahrt wurde die Menge an Einsatzstoffen durch Wiegen der Vorlagen bestimmt. Es wurden 370,0 g Chlordiphenylphosphin zugegeben. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen. In den 87 min wurden 389,3 g Ober- und 219,2 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase bestand zu 96,8% aus EODPP, so daß die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute 98,5% betrug. Die Verweilzeit der Reaktanden in der Mischkammer betrug 30 s.



DE 102 02 838 A 1

Beispiel 8

Kontinuierliche Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP)

[0095] In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zulaufströme gemischt: 1) Mischung aus 237,1 g 1-Methylimidazol und 127,2 g Ethanol 2) 225,8 g Dichlorphenylphosphin. Vom Strom 1) wurden 385,6 g/h zugegeben, vom Strom 2) 239,0 g/h. Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Der Kopf der Reaktionsmischpumpe wurde auf 80°C thermostatisiert. Das System wurde 30 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 58 min gesammelt, um zu bilanzieren. Während der Bilanzfahrt wurde die Menge an Einsatzstoffen durch Wiegen der Vorlagen bestimmt. Es wurden 225,8 g Dichlorphenylphosphin zugegeben. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen. In den 58 min wurden 249,0 g Ober- und 335,6 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase bestand zu 95,4% aus DEOPP, so daß die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute 95,5% betrug. Die Verweilzeit der Reaktanden in der Mischkammer betrug 20 s.

Beispiel 9

Kontinuierliche Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP)

[0096] In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zulaufströme gemischt: 1) Mischung aus 212,0 g 1-Methylimidazol und 113,7 g Ethanol 2) 201,7 g Dichlorphenylphosphin 3) rückgeführte Oberphase des Reaktionsaustretages. Vom Strom 1) wurden 1543,5 g/h zugegeben, vom Strom 2) 955,9 g/h, vom Strom 3) 2377 ml/h. Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Der Kopf der Reaktionsmischpumpe wurde auf 80°C thermostatisiert. Das System wurde 5 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 12 min gesammelt, um zu bilanzieren. Während der Bilanzfahrt wurde die Menge an Einsatzstoffen durch Wiegen der Vorlagen bestimmt. Es wurden 201,7 g Dichlorphenylphosphin zugegeben. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen, die in einem kontinuierlich betriebenen Phasenscheider getrennt wurden. Ein Teil der Oberphase wurde in den Prozeß zurückgeführt. In 12 min Bilanzfahrt wurden 227,0 g Ober- und 300,6 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase bestand zu 95,2% aus DEOPP, so daß die Ausbeute 97,2% betrug. Die Verweilzeit der Reaktanden in der Mischkammer betrug 2,5 s. Dadurch ergibt sich eine Raum-Zeit-Ausbeute von $0,36 \cdot 10^6 \text{ kgm}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Beispiel 10

Regenerierung von 1-Methylimidazol Hydrochlorid

[0097] Analog zu Beispiel 1 wurden aus 181,5 g Dichlorphenylphosphin, 101,4 g Ethanol und 189 g 1-Methylimidazol DEOPP hergestellt, wobei 202,2 g Oberphase mit einem DEOPP-Gehalt von 93,9% und 265,5 g Unterphase anfallen. Die Oberphase enthält zudem noch 3,7 g 1-Methylimidazol. Die Unterphase wurde mit 169,6 g Paraffinöl gemischt. In diese Mischung wurde nun 168 g 50%ige Natronlauge getropft, wobei eine gut rührbare Suspension erhalten wurde. Nach der Zugabe von 12,9 g Xylol und 78,4 g rückgeführten Xylos aus einem vorherigen Versuch, das noch 3,8 g 1-Methylimidazol enthielt, wurde mit Hilfe von Xylol bei Wasser ausgekreist. Insgesamt wurden 132,7 g Wasser ausgekreist. Wenn kein Wasser mehr abgeschieden wurde, destillierte man bei 30–85 mbar und 57–90°C Kopftemperatur das Xylol aus dem Reaktionsgemisch über eine 30 cm Füllkörperkolonne, wobei 88,4 g Destillat erhalten wurden, das 21,8 g 1-Methylimidazol enthielt. Das Destillat wurde im nächsten Versuch als rückgeführtes Xylol wieder eingesetzt, so daß darin enthaltenes 1-Methylimidazol immer wieder in den Prozeß zurückgeführt wurde. Nach der Xylodestillation wurde bei 30 mbar und 90°C Kopftemperatur das 1-Methylimidazol abdestilliert. Es wurden 164,0 g 1-Methylimidazol wieder-gewonnen, das einen Gehalt von 99,7% aufweist. Der Wassergehalt des destillierten 1-Methylimidazols betrug 0,06%.

[0098] Der Destillationssumpf wurde nun mit 350 g Wasser versetzt, um das im Weißöl suspendierte Kochsalz zu lösen. Es bildeten sich zwei Phasen aus. Die 475,7 g Unterphase enthielten das Kochsalz und 0,3% (1,4 g) 1-Methylimidazol. Die 161,1 g Oberphase bestanden aus dem Weißöl, das als inertes Suspensionsmittel ebenfalls wieder in den Prozeß zurückgeführt wurde. Von den insgesamt eingesetzten 192,8 g 1-Methylimidazol (189,0 g frisch und 3,8 g im rückgeführten Xylol) wurden 164,0 g als Reinstoff wiedergewonnen. Weitere 21,8 g befanden sich im abdestillierten Xylol, das in den Prozeß zurückgeführt wurde und damit erhalten bleibt. Insgesamt konnten somit 185,8 g (96%) des 1-Methylimidazols zurückgeführt werden.

Beispiel 11

[0099] 51 g Essigsäure wurden in 120,8 g Cyclohexan gelöst. Um die Säure wieder zu entfernen, wurden nun 69,80 g 1-Methylimidazol in die Lösung gegeben, worauf sich ein Zweiphasengemisch, bestehend aus 119,4 g Oberphase (Cyclohexan) und 122,5 g Unterphase (Ionische Flüssigkeit = 1-Methylimidazolumacetat) bildete. Während der Zugabe von 1-Methylimidazol stieg die Temperatur aufgrund der Salzbildung bis auf 40°C an. Durch Kühlen mit einem Eisbad wurde die Temperatur bei der weiteren Zugabe auf 40°C gehalten. Nach Abkühlen konnte die Essigsäure nahezu vollständig in Form der gebildeten Ionischen Flüssigkeit, die mit Cyclohexan nicht mischbar ist, von dem Lösemittel über eine Flüssig-Flüssig-Phasentrennung abgetrennt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mittels einer Hilfsbase, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsbase



DE 102 02 838 A 1

- b) ein Salz mit der Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wertprodukt während der Abtrennung des Flüssigsalzes nicht signifikant zersetzt wird und
- c) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure im Reaktionsverlauf einer Phosphorylierung, Silylierung, Sulfurierung, Acylierung mit Ausnahme der Phosgenierungen, Eliminierung oder Substitution freigesetzt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsbase zusätzlich
- d) gleichzeitig als nucleophiler Katalysator fungiert.
- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz der Hilfsbase einen Schmelzpunkt unterhalb von 160°C aufweist.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz der Hilfsbase einen $E_T(30)$ -Wert von mehr als 35 aufweist.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Base mindestens ein Stickstoffatom enthält.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Base eingesetzt wird ausgewählt unter den Formeln (Ia) bis (Ir),

20

25

30

35

40

45

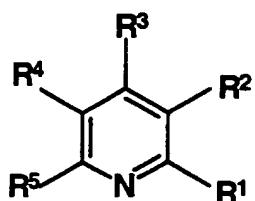
50

55

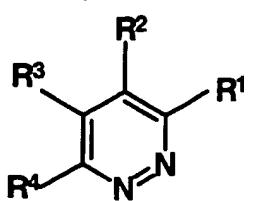
60

65

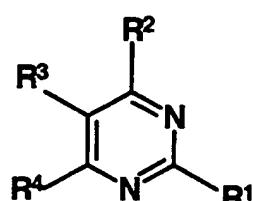




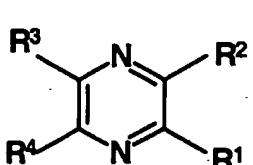
(a)



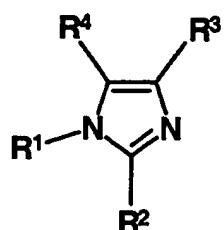
(b)



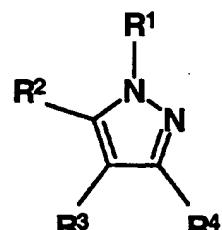
(c)



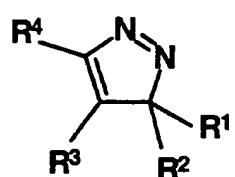
(d)



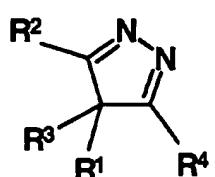
(e)



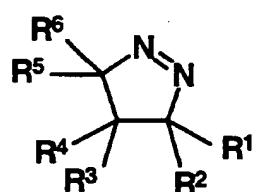
(f)



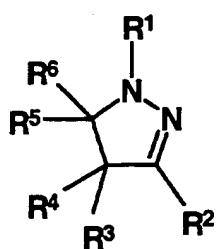
(g)



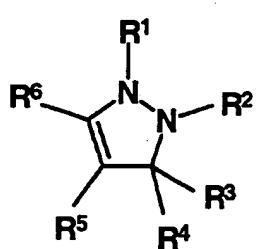
(h)



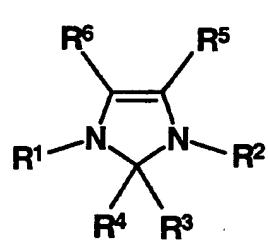
(i)



(j)



(k)



(l)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

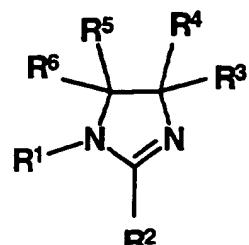
50

55

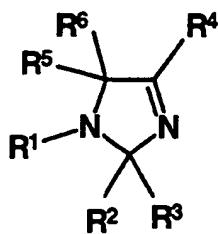
60

65

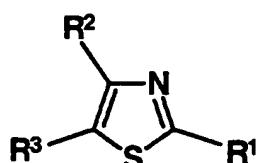




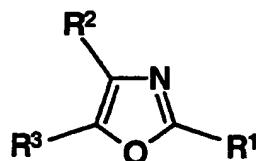
(m)



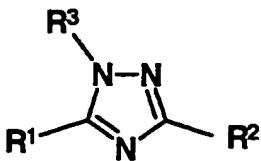
(n)



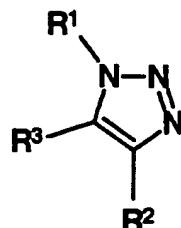
(o)



(p)



(q)



(r)

worin

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsbase 1-n-Butylimidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylpyridin oder 2-Ethylpyridin ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure Salzsäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz der Hilfsbase in dem Wertprodukt oder in der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel weniger als 20 Gew.% löslich ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure nicht während der Reaktion freigesetzt wurde.

45

50

55

60

65

X